

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-291239

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 23/16	L C D		C 0 8 L 23/16	L C D
	L C H			L C H
C 0 8 K 5/00	K E G		C 0 8 K 5/00	K E G
C 0 8 L 23/02	L C E		C 0 8 L 23/02	L C E
53/02	L L Y		53/02	L L Y
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-97112

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 伊 藤 雄 一

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 小 林 恭 子

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 内 山 晃

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【構成】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、水素添加されたスチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) を特定割合で含有しており、ゲル含量が97%以上である。この組成物に、結晶性ポリオレフィン樹脂を混合してもよい。

【効果】上記熱可塑性エラストマー組成物は、成形性に優れ、しかも、ゴム弾性、耐圧縮永久歪性および外観に優れた成形体を提供することができる。特に、この熱可塑性エラストマー組成物に結晶性ポリオレフィン樹脂を混合した組成物は、成形性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～50重量部、[II] オレフィン系ゴム (B) 20～60重量部 [III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の97%以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5～25重量部、および [IV] 軟化剤 (D) 5～40重量部 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は100重量部] からなり、ゲル含量が97%以上であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 [I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～50重量部、[II] オレフィン系ゴム (B) 20～60重量部 [III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の97%以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5～25重量部、および [IV] 軟化剤 (D) 5～40重量部からなる混合物 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は100重量部] を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得られ、ゲル含量が97%以上であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) が、ポリプロピレン樹脂を50重量%以上含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 前記オレフィン系ゴム (B) が、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) を、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対し、1～20重量部含有していることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) が、ブチルゴムまたはポリイソブチレンであることを特徴とする請求項5に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 前記有機過酸化物の使用量が、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペ

ルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対して、0.6～2.0重量部であることを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかの熱可塑性エラストマー組成物100重量部と、結晶性ポリオレフィン樹脂5～200重量部とからなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、さらに詳しくは、成形性に優れ、しかもゴム弾性に優れた成形体を提供し得るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー、省資源タイプのエラストマーとして、特に加硫ゴムの代替品として自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。

【0003】 しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べてゴム弾性が劣るという欠点があり、その改良が強く求められていた。ゴム弾性を改良したオレフィン系熱可塑性エラストマーとして、従来より、架橋度を高くしたいわゆる完全架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマー (たとえば特公昭55-18448号公報において提案されているエラストマー) が提案されている。

【0004】 しかしながら、このような完全架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマーは、部分架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーに比べてゴム弾性には優れているものの、成形性あるいはその成形体の外観に問題があるため、使用される用途が限られていた。

【0005】 本発明者らは、上記のような問題を解消すべく鋭意研究し、熱可塑性エラストマーの原料に特定のスチレン系ブロック共重合体を特定の割合で用いることにより、成形性に優れ、しかもゴム弾性および外観に優れた成形体を提供することができる熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、成形性に優れ、しかもゴム弾性および外観に優れた成形体を提供することができる熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】 本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～50重量部、[II] オレフィン系ゴム (B) 20～60重

量部 [III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソブレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の97%以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5~25重量部、および [IV] 軟化剤 (D) 5~40重量部 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は100重量部] からなり、ゲル含量が97%以上であることを特徴としている。

【0008】上記熱可塑性エラストマー組成物としては、次の組成物が好ましい。

[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10~50重量部、[II] オレフィン系ゴム (B) 20~60重量部

[III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソブレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の97%以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5~25重量部、および [I] 軟化剤 (D) 5~40重量部からなる混合物 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は100重量部] を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得られ、ゲル含量が97%以上である熱可塑性エラストマー組成物。

【0009】上記熱可塑性エラストマー組成物は、ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) を、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対して、1~20重量部含有していてもよい。

【0010】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上記のような熱可塑性エラストマー組成物100重量部に、上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 等の結晶性ポリオレフィン樹脂が5~200重量部ブレンドされていてもよい。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物について具体的に説明する。本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D)、および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) からなり、特定のゲル含量を有する。

【0012】結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)

本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) としては、炭素原子数2~20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0013】上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の具

体的な例としては、以下のような (共) 重合体が挙げられる。

(1) エチレン単独重合体 (製法は、低圧法、高圧法のいずれでも良い)

(2) エチレンと、10モル%以下の他の α -オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体

(3) プロピレン単独重合体

(4) プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(5) プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

(6) 1-ブテン単独重合体

(7) 1-ブテンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

上記の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

【0014】上記の結晶性ポリオレフィン樹脂の中でも、プロピレン単独重合体、プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体が特に好ましい。

【0015】上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、メルトフローレート [MFR; ASTM D 1238, 230℃, 荷重2.16kg] が0.1~100g/10分、好ましくは0.3~60g/10分の範囲内にある。

【0016】また、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、X線法により求めた結晶化度が通常5~100%、好ましくは20~80%の範囲にある。本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対し、10~50重量部、好ましくは10~45重量部、さらに好ましくは12~42重量部の割合で用いられる。ただし、ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) は、任意成分であるので、0重量部となる場合がある。

【0017】オレフィン系ゴム (B)

本発明で用いられるオレフィン系ゴム (B) は、炭素原子数2~20の α -オレフィン含量が50モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体である。

【0018】このような無定形ランダム共重合体として

は、2種以上の α -オレフィンからなる非晶性 α -オレフィン共重合体、2種以上の α -オレフィンと非共役ジエンとからなる α -オレフィン・非共役ジエン共重合体などがあり、具体的には、以下のようなゴムが挙げられる。

(1) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム [エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム [エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]

(3) プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム [プロピレン/ α -オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]

(4) ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴム [ブテン/ α -オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]

上記 α -オレフィンとしては、具体的には、上述した結晶性ポリオレフィン樹脂(A)を構成する α -オレフィンの具体的な例と同様の α -オレフィンが挙げられる。

【0019】上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

【0020】このような非共役ジエンが共重合している上記(2)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのヨウ素価は、25以下が好ましい。上記

(1)~(4)の共重合体ゴムのムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100℃)] は、10~250であり、特に40~150が好ましい。

【0021】上記(1)~(4)の共重合体ゴムの中でも、(2)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましい。本発明で用いられるオレフィン系ゴム(B)は、高度に架橋された状態で存在していることが好ましい。

【0022】本発明においては、オレフィン系ゴム(B)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、20~60重量部、好ましくは25~60重量部、さらに好ましくは30~55重量部の割合で用いられる。

【0023】スチレン系ブロック共重合体(C)
本発明で用いられるスチレン系ブロック共重合体(C)は、水素添加されたブロック共重合体であり、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c-1)と、イソブレン重合体、ブタジエン重合体またはイソブレン・ブタジエン共重合体からなるブロック(c-2)とからなり、ブロック(c-2)における不飽和結合全体の97%以上、好ましくは98%以上の不飽和結合が水素添加

されている。

【0024】上記ブロック(a)を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体としては、具体的には、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどが挙げられる。ブロック(a)を構成する重合体成分としては、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0025】このスチレン系ブロック共重合体(C)におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c-1)の割合は、好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは15~40重量%の範囲である。

【0026】本発明で用いられるスチレン系ブロック共重合体(C)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重)は、好ましくは20g/10分以下、さらに好ましくは10g/10分以下である。

【0027】このスチレン系ブロック共重合体(C)のブロック形態としては、ブロック(c-1)-ブロック(c-2)-ブロック(c-1)の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0028】このようなスチレン系ブロック共重合体(C)は、たとえば、以下のような方法により製造することができる。まず、水添されていないスチレン系ブロック共重合体を下記の(1)~(3)等の方法により調製する。

(1) アルキルリチウム化合物を開始剤としてスチレンまたはその誘導体、イソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物を逐次重合させる方法。

(2) スチレンまたはその誘導体、次いで、イソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物を重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法。

(3) ジリチウム化合物を開始剤としてイソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物、次いで、スチレンまたはその誘導体を逐次重合させる方法。

【0029】上記ブロック共重合体の製造方法の詳細は、たとえば特開平2-300250号公報に記載されている。次に、上記のような方法により得られたスチレン系ブロック共重合体に水添処理を行えば、水素添加されたブロック共重合体(C)が得られる。水添されるブロックは、イソブレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック(c-2)である。

【0030】本発明においては、スチレン系ブロック共重合体(C)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対し

て、5～25重量部、好ましくは10～25重量部、さらに好ましくは10～20重量部の割合で用いられる。

【0031】軟化剤(D)

本発明で用いられる軟化剤(D)としては、通常ゴムに使用される軟化剤が適当である。

【0032】具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコールなどが挙げられる。

【0033】このような軟化剤(D)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、5～40重量部、好ましくは10～40重量部、さらに好ましくは10～35重量部の割合で用いられる。

【0034】軟化剤(D)を上記のような割合で用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は成形時の流動性に優れ、その成形体の機械的物性を低下させることはない。

【0035】ベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)

本発明で必要に応じて用いられるベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)とは、ベルオキシド(有機過酸化物)の存在下で、その分解温度以上の温度で動的に熱処理を行なっても、架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質をいう。

【0036】具体的には、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、プロピレンが50モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・1-ブテン共重合体ゴムなどが挙げられる。

【0037】この中でも、ブチルゴムあるいはポリイソブチレンゴムが特に好ましく用いられる。上記ベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)は、必要に応じて結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは5～20重量部、さらに好ましくは10～20重量部の割合で用いられる。

【0038】ベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム

(E)を上記のような割合で用いると、成形性に優れ、しかも外観に優れた成形体を提供することができる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0039】その他の成分

本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物中に、必要に応じて、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0040】熱可塑性エラストマー組成物

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)および必要に応じてベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)、各種添加剤からなり、ゲル含量が97%以上、好ましくは97～103%である。本発明におけるゲル含量は、100%を超え、110%を示すこともあり得る。

【0041】ゲル含量が上記範囲にある熱可塑性エラストマー組成物は、成形性に優れ、しかもゴム弾性、耐圧縮永久歪性および外観に優れた成形体を提供することができる。

【0042】また、高度架橋ないし完全架橋している成分は、オレフィン系ゴム(B)およびスチレン系ブロック共重合体(C)である。スチレン系ブロック共重合体(C)においては、重合体ブロック(c-2)部分が、上記架橋に関与している。

【0043】上記ゲル含量は、下記の方法で測定される。

【ゲル含量の測定法】試料として熱可塑性エラストマー組成物のペレット(サイズ:0.5mm×0.5mm×0.5mm)を約100mg秤量し、密閉容器中にこのペレットに対して十分な量である30mlのシクロヘキサンに、23℃で48時間浸漬する。

【0044】次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外の全てのシクロヘキサン不溶成分(充填剤、顔料、繊維状フィラー等)の重量およびシクロヘキサン浸漬前の試料中の結晶性ポリオフィン樹脂(A)成分の重量を減じた値を「補正された最終重量(Y)」とする。

【0045】一方、試料の架橋性成分、すなわちオレフィン系ゴム(B)、およびスチレン系ブロック共重合体(C)を構成している重合体ブロック(c-2)部分の合計重量(すなわち試料の重量から、(1)オレフィン系ゴム(B)以外のシクロヘキサン可溶性成分(たとえばスチレン系ブロック共重合体(C)を構成するスチレン等の重合体ブロック(c-1)部分、軟化剤(D))、(2)結晶性ポリオレフィン樹脂(A)成分および(3)ポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶成分(充填剤、顔料、繊維状フィラー等)の重量を減じた

値)を「補正された初期重量(X)」とする。

【0046】これらの値から次式によってゲル含量が決定される。

ゲル含量[%] = [(補正された最終重量(Y)) / (補正された初期重量(X))] × 100

本発明に係る好ましい熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)とからなる混合物を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理して得ることができる。

【0047】ここに、「動的に熱処理する」とは、溶融状態で混練することをいう。本発明で用いられる有機過氧化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシドヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシドヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシド)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4'-ビス(tert-ブチルペルオキシド)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシドベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0048】これらの内では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシドヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシドヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが好ましく、なかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシドヘキサンが最も好ましい。

【0049】本発明においては、有機過酸化物は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、0.6~2重量部、好ましくは0.8~1.6重量部の割合で用いられる。

【0050】本発明においては、上記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N'-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-bis-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレ

ト、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0051】上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン樹脂(A)およびオレフィン系ゴム(B)との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0052】本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して、0.4~3重量%、特に0.6~2重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記範囲にあると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーがエラストマー組成物中に未反応のモノマーとして残存することがないため、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じることがなく、しかも、流動性に優れている。

【0053】動的な熱処理は、ミキシングロール、インテンシブミキサー、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、一軸または二軸押出機などの混練装置を用いて行なわれるが、非開放型の装置中で行なうことが好ましい。また、動的な熱処理は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0054】熱処理の温度は、通常ポリオレフィン樹脂の融点から300℃までの範囲で行なわれ、混練時間は1~10分が好ましい。また、加えられる剪断力は、剪断速度で500~10,000 sec⁻¹の範囲が望ましい。

【0055】また、上記のようにして得られる熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて結晶性オレフィン樹脂と混合して使用することができる。この混合に用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂としては、上述の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)が好ましく用いられる。

【0056】この結晶性ポリオレフィン樹脂は、熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対して、好ましくは5~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部の割合で用いられる。結晶性ポリオレフィン樹脂を上記のような割合で用いると、成形性を向上させることができる。しかも、得られる成形体は、エラストマー本来の柔軟性を損なうことはなく、ゴム弾性が低下することもない。したがって、本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂を、上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物に混合して用いることが好ましい。

【0057】また、熱可塑性エラストマー組成物と結晶性ポリオレフィン樹脂とを混合する場合には、上述した方法で、有機過酸化物の不存在下で動的に熱処理を行なうことが望ましい。

【0058】

【発明の効果】本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、[II] オレフィン系ゴム(B)、[III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c-1)と、イソブレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック(c-2)とからなる水素添加されたスチレン系ブロック共重合体(C)、

[IV] 軟化剤(D)さらに必要に応じて、[V] ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)を特定の割合で含有し、特定のゲル含量を有するので、成形性に優れ、しかも、ゴム弾性、耐圧縮永久歪性および外観に優れた成形体を提供することができる。

【0059】特に、この熱可塑性エラストマー組成物に上記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)等のポリオレフィン樹脂を特定の割合で混合した組成物は、成形性に優れている。

【0060】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた原料は、次の通りである。

○結晶性ポリオレフィン樹脂(A)

(A-1) プロピレン・エチレンブロック共重合体

・メルトフローレート(ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重、以下MFR)：12g/10分

・エチレン含量：10モル%

(A-2) プロピレン単独重合体

・MFR：8g/10分

(A-3) エチレン・1-ブテン共重合体

・MFR：25g/10分

・1-ブテン含量：7モル%

○オレフィン系ゴム(B)

(B-1) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム

・エチレン含量：78モル%

・ヨウ素価：12

・ムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]：120

○スチレン系ブロック共重合体(C)

(C-1) スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物

・スチレン含量：30重量%

・MFR(10kg荷重)：0.3g/10分

・ブタジエン重合体ブロックの不飽和結合全体に対する水素添加量：99.8%

○軟化剤(D)

(D-1) 鉱物油系プロセスオイル[出光興産(株)製、PW-380]

○ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)

(E-1) ブチルゴム

・不飽和度：0.7モル%

・ムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]：45

【0061】

【実施例1~4および比較例1~5】上記の原料を第1表に示す割合で配合し、パンバリーミキサーを用いて窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、この混練物をロールに通してシート状とし、シートカッターで裁断して角ベレットを調製した。

【0062】次いで、この角ベレットと、ジビニルベンゼン(以下、DVB)と、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサノ(以下、POX)を第1表に示した割合でヘンシェルミキサーにより攪拌混合した。

【0063】次いで、上記のようにして得られた混合物を、L/D=40、スクリー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気下に220℃の温度で押出し、次いで、110℃に保たれたオープン中で3時間乾燥し、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

【0064】得られた熱可塑性エラストマー組成物のゲル含量は、上述した方法により求めた。その結果を第1表に示す。

【0065】また、ゴム弾性の指標として、JISK 6301に示される方法(圧縮温度：70℃、圧縮時間：22時間)で圧縮永久歪を測定した。その結果を第1表に示す。

【0066】さらに、熱可塑性エラストマー組成物の成形性およびその成形体の外観を評価するため、スクリー径50mmの一軸押出機にASTM D 2230-90のA法で用いるダイ(ガーベダイ)を取り付け、以下の条件で押出成形を行なって成形体を得た。

【0067】[押出成形条件]

設定温度：C1/C2/C3/C4/C5/H/D
=160℃/180℃/200℃/220℃/220℃/220℃/200℃

スクリー回転数：45rpm

スクリーンメッシュ：40メッシュ/80メッシュ/40メッシュ

上記のようにして得られた成形体の外観(肌、エッジ)を、ASTM D 2230-90に記載されている基準で評価した。また、成形性は、成形体の外観で評価することとした。

【0068】成形体の肌(SURFACE)は、A~Eの5段階で評価され、Aが最も外観に優れ、評価が高く、B、C、D、Eの順に評価が低くなる。また、成形体のエッジ(EDGE)は、1~10の10段階で評価され、10が最も外観に優れ、9、8、7、6、5、4、3、2、1の順に評価が低くなる。

【0069】

【表1】

13

14

第1表

原 料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
結晶性ポリオリフィン樹脂 A-1 A-2 A-3	13	20	-	-	13	-	13	13	-
	-	-	23	27	-	23	-	-	27
	-	-	8	-	-	8	-	-	-
オリフィン系ゴム B-1 スチレン系ゴム共重合体 C-1	35	33	27	31	35	27	48	35	43
	13	13	12	12	13	12	-	-	-
	26	26	30	30	26	30	26	26	30
酸化剤 D-1 ポリオキシド非架橋型 炭化水素系ゴム E-1	13	13	-	-	13	-	13	26	-
	1.2	1.0	1.0	1.0	0.4	0.4	1.2	1.2	1.0
	1.0	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4	1.0	1.0	0.8
組成物のゲル含量[%] POX DVB	99.5	99.2	98.9	99.2	96.1	95.8	99.6	99.4	99.3
	55	73	85	87	54	84	59	52	89
	21	31	39	37	32	54	22	26	38
JIS A硬度 圧縮永久歪 [%] 成形性・成形体の外観 肌 エッジ	A	A	A	A	A	A	C	B	B
	8	10	8	9	8	9	4	6	5
	-	-	-	-	-	-	-	-	-

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-291239

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/16
C08L 23/16
C08K 5/00
C08L 23/02
C08L 53/02

(21)Application number : 07-097112

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.04.1995

(72)Inventor : ITO YUICHI
KOBAYASHI KYOKO
UCHIYAMA AKIRA

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer composition having a gel content not less than a predetermined value and excellent in moldability and rubber elasticity, consisting of a crystalline polyolefin resin, an olefin-based rubber, a specific styrene-based block copolymer and a softening agent in a specific ratio.

CONSTITUTION: This composition having $\geq 97\%$ gel content comprises (A) 10-50 pts.wt. crystalline polyolefin resin, (B) 20-60 pts.wt. olefin-based rubber, (C) 5-25 pts.wt. styrene-based block copolymer consisting of (i) a polymer block of styrene or a styrene derivative and (ii) a polymer block or a copolymer block selected from an isoprene polymer block, a butadiene polymer block and an isoprene butadiene copolymer block in which $\geq 97\%$ of total unsaturated bonds are hydrogenated and (D) 5-40 pts.wt. softening agent such as a process oil, etc., (the sum total of the components A-D is 100 pts.wt.), and contains $\geq 97\%$ gelling content.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] [I] crystallinity polyolefin resin (A) 10 - 50 weight sections, and [II] olefin system (rubber B) 20-60 weight section [III - -] With the polymer block (c-1) of styrene or its derivative They are an isoprene polymer block, a butadiene polymer block, or an isoprene butadiene copolymer block. ** styrene system block-copolymer (C) 5-25 from the polymer block or copolymer block (c-2) with which hydrogenation of the 97% or more of the whole unsaturated bond was carried out -- weight -- the section -- and the [IV] softener (D) 5 - 40 weight sections [-- the thermoplastic-elastomer constituent which the total quantity of a component (A), (B), (C), and (D) consists of 100 weight sections], and is characterized by a gel content being 97% or more.

[Claim 2] [I] crystallinity polyolefin resin (A) 10 - 50 weight sections, and [II] olefin system (rubber B) 20-60 weight section [III - -] With the polymer block (c-1) of styrene or its derivative They are an isoprene polymer block, a butadiene polymer block, or an isoprene butadiene copolymer block. styrene system block-copolymer (C) 5-25 which consist of the polymer block or copolymer block (c-2) with which hydrogenation of the 97% or more of the whole unsaturated bond was carried out -- weight -- the section -- And the mixture [component which consists of a [IV] softener (D) 5 - the 40 weight sections (A), The total quantity of (B), (C), and (D) is a thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 which is obtained by heat-treating 100 weight sections] dynamically under existence of organic peroxide, and is characterized by a gel content being 97% or more.

[Claim 3] The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 or 2 with which said crystalline polyolefin resin (A) is characterized by containing polypropylene resin 50% of the weight or more.

[Claim 4] The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 to 3 with which said olefin system rubber (B) is characterized by being an ethylene propylene and nonconjugated diene copolymer rubber.

[Claim 5] The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 to 4 characterized by carrying out 1-20 weight section content of the peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) to the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E).

[Claim 6] The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 5 with which peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) is characterized by being isobutylene isoprene rubber or a polyisobutylene.

[Claim 7] The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 2 to 6 with which the amount of said organic peroxide used is characterized by being the 0.6 - 2.0 weight section to the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E).

[Claim 8] The thermoplastic-elastomer constituent characterized by consisting of one thermoplastic-elastomer constituent 100 weight section of claims 1-7, and crystalline polyolefin resin 5 - the 200 weight sections.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thermoplastic-elastomer-olefin constituent which can offer the Plastic solid which was excellent in the moldability and was moreover excellent in rubber elasticity in more detail about a thermoplastic-elastomer constituent.

[0002]

[Background of the Invention] Since thermoplastic elastomer olefin is lightweight and easy to recycle, it is widely used for autoparts, an industrial machine part, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials, etc. especially as a substitute of vulcanized rubber as an energy saving and saving-resources type elastomer.

[0003] However, conventional thermoplastic elastomer olefin has the fault that rubber elasticity is inferior compared with vulcanized rubber, and the amelioration was called for strongly. As thermoplastic elastomer olefin which improved rubber elasticity, the so-called full bridge formation type which made the degree of cross linking high of thermoplastic elastomer olefin (for example, elastomer proposed in JP,55-18448,B) is proposed from before.

[0004] However, although such full bridge formation mold thermoplastic elastomer olefin is excellent in rubber elasticity compared with the thermoplastic elastomer olefin of a partial bridge formation mold, since a problem was in the appearance of a moldability or its Plastic solid, the application used was restricted.

[0005] this invention persons came to complete a header and this invention for the thermoplastic-elastomer constituent which can offer the Plastic solid which inquired wholeheartedly that the above problems should be solved, excelled using a specific styrene system block copolymer for the raw material of thermoplastic elastomer at a specific rate in the moldability, and was moreover excellent in rubber elasticity and an appearance being obtained.

[0006]

[Objects of the Invention] This invention aims at offering the thermoplastic-elastomer constituent which can supply the Plastic solid which is going to solve the problem accompanying the above conventional techniques, was excellent in the moldability, and was moreover excellent in rubber elasticity and an appearance.

[0007]

[Summary of the Invention] The thermoplastic-elastomer constituent concerning this invention [I] crystallinity polyolefin resin (A) 10 - 50 weight sections, and [II] olefin system (rubber B) 20-60 weight section [III —] With the polymer block (c-1) of styrene or its derivative They are an isoprene polymer block, a butadiene polymer block, or an isoprene butadiene copolymer block. styrene system block-copolymer (C)5-25 which consist of the polymer block or copolymer block (c-2) with which hydrogenation of the 97% or more of the whole unsaturated bond was carried out — weight — the section — And the total quantity of [IV] (softener D) 5-40 weight section [component (A), (B), (C), and (D) is that consist of 100 weight sections] and a gel content is 97% or more. It is considering as the description.

[0008] As the above-mentioned thermoplastic-elastomer constituent, the following constituent is desirable.

[I] crystallinity polyolefin resin (A) 10 - 50 weight sections, and [II] olefin system (rubber B) 20-60 weight section [III —] Polymer block (c-1) of styrene or its derivative, They are an isoprene polymer block, a butadiene polymer block, or an isoprene butadiene copolymer block. styrene system block-copolymer (C)5-25 which consist of the polymer block or copolymer block (c-2) with which hydrogenation of the 97% or more of the whole unsaturated bond was carried out -- weight -- the section -- and mixture [which consists of a [I] softener (D) 5 - the 40 weight sections -- the thermoplastic-elastomer constituent whose gel content the total quantity of a component (A), (B), (C), and (D) is obtained by heat-treating 100 weight sections] dynamically under existence of organic peroxide, and is 97% or more.

[0009] The above-mentioned thermoplastic-elastomer constituent may be carrying out 1-20 weight section content of the peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) to the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E).

[0010] Moreover, as for the thermoplastic-elastomer constituent concerning this invention, the 5-200 weight section blend of the crystalline polyolefin resin, such as the above-mentioned crystalline polyolefin resin (A), may be carried out at the above thermoplastic-elastomer constituent 100 weight sections.

[0011]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the thermoplastic-elastomer constituent concerning this invention is explained concretely. The thermoplastic-elastomer constituent concerning this invention consists of peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and if needed, and has a specific gel content.

[0012] As crystalline polyolefin resin (A) used by crystalline polyolefin resin (A) this invention, they are the carbon atomic numbers 2-20 α . - The homopolymer or copolymer of an olefin is mentioned.

[0013] The following (**) polymers are mentioned as a concrete example of the above-mentioned crystalline polyolefin resin (A).

(1) Ethylene homopolymer (any of a low voltage method and a high pressure process are sufficient as a process)

(2) Ethylene and other α not more than 10 mol % - An olefin or vinyl acetate, A copolymer with vinyl monomers, such as ethyl acrylate (3) Propylene homopolymer (4) A propylene and other α - not more than 10 mol % A random-copolymer (5) propylene with an olefin, and other α not more than 30 mol % - A block-copolymer (6) 1-butene homopolymer (7) 1-butene with an olefin, and other α not more than 10 mol % - Random-copolymer (8) 4-methyl-1- with an olefin Pentene homopolymer (9) 4-methyl -1 - A pentene and other α not more than 20 mol % - α of the random-copolymer above with an olefin - As an olefin In ** and a concrete target, they are ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl. - 1 - A pentene, 1-hexene, 1-octene, etc. are mentioned.

[0014] Also in the above-mentioned crystalline polyolefin resin, they are a propylene homopolymer, a propylene, and other α not more than 10 mol %. - A random copolymer with an olefin, a propylene, and other α not more than 30 mol % - Especially a block copolymer with an olefin is desirable.

[0015] The above crystalline polyolefin resin (A) is independent, or can be combined and used. the crystalline polyolefin resin (A) used by this invention -- a melt flow rate [MFR;ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg of loads] -- 0.1-100g/ -- there are 10 minutes within the limits of 0.3 - 60g / 10 minutes preferably.

[0016] Moreover, crystalline polyolefin resin (A) usually has preferably 5 - 100% of degree of crystallinity for which it asked with X wire method in 20 - 80% of range. this invention -- setting -- crystalline polyolefin resin (A) -- the total quantity 100 weight section of the above-mentioned crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) -- receiving -- 10 - 50 weight section -- desirable -- 10 - 45 weight section -- 12 - 42 weight section comes out comparatively still more preferably, and it is used. However, since peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) is an arbitration component, it may serve as 0 weight section.

[0017] The α olefin content of the carbon atomic numbers 2-20 of the olefin system rubber (B) used by olefin system rubber (B) this invention is a formless random elastic copolymer beyond 50 mol %.

[0018] As such an amorphism random copolymer, it is two or more sorts of α . - Amorphia α which consists of an olefin - An olefine copolymer, two or more sorts of α - α which consists of an olefin and nonconjugated diene - There are an olefin, a nonconjugated diene copolymer, etc. and, specifically, the following rubber is mentioned.

(1) Ethylene and α - Olefine copolymer rubber [ethylene / α -olefin (mole ratio) = about 90/10 - 50/50]

(2) Ethylene and α - An olefin and nonconjugated diene copolymer rubber [ethylene / α -olefin (mole ratio) = about 90/10 - 50/50]

(3) A propylene and α - An olefine copolymer rubber [propylene / α -olefin (mole ratio) = about 90/10 - 50/50]

(4) A butene and α - An olefine copolymer rubber [butene / α -olefin (mole ratio) = about 90/10 - 50/50]

Above α - It is α which specifically constitutes as an olefin the crystalline polyolefin resin (A) mentioned above. - The same α as the concrete example of an olefin - An olefin is mentioned.

[0019] Specifically as the above-mentioned nonconjugated diene, a dicyclopentadiene, 1, 4-hexadiene, cyclo-octadiene, methylene norbornene, ethylidene norbornene, etc. are mentioned.

[0020] The ethylene and α of the above (2) which such nonconjugated diene copolymerizes - As for the iodine number of an olefin and nonconjugated diene copolymer rubber, 25 or less are desirable. The above (1) The Mooney viscosity [ML 1+4] (100 degrees C) of the copolymer rubber of - (4) is 10-250, and especially 40-150 are desirable.

[0021] The above (1) They are the ethylene and α of (2) also in the copolymer rubber of - (4). - An olefin and nonconjugated diene copolymer rubber are desirable. As for the olefin system rubber (B) used by this invention, existing, after the bridge has been constructed by altitude is desirable.

[0022] this invention -- setting -- olefin system rubber (B) -- the total quantity 100 weight section of the above-mentioned crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) -- receiving -- 20 - 60 weight section -- desirable -- 25 - 60 weight section -- 30 - 55 weight section comes out comparatively still more preferably, and it is used.

[0023] the unsaturated bond whole [in / the styrene system block copolymer (C) used by styrene system block-copolymer (C) this invention is a block copolymer by which hydrogenation was carried out, consists of a polymer block (c-1) of styrene or its derivative, and a block (c-2) which consists of an isoprene polymer, a butadiene polymer, or an isoprene butadiene copolymer, and / a block (c-2)] -- hydrogenation of 98% or more of the unsaturated bond is carried out preferably 97% or more.

[0024] The polymer component which constitutes the above-mentioned block (a) is styrene or its derivative. Specifically as a derivative of styrene, it is α . - Methyl styrene, 1-vinyl naphthalene, 2-vinyl naphthalene, 3-methyl styrene, 4-propyl styrene, 4-cyclohexyl styrene, 4-dodecyl styrene, 2-ethyl -4 - Benzyl styrene, 4-(phenyl butyl) styrene, etc. are mentioned. As a polymer component which constitutes a block (a), they are styrene and α . - Methyl styrene is desirable.

[0025] The rate of a polymer block (c-1) of the styrene in this styrene system block copolymer (C) or its derivative is 15 - 40% of the weight of the range still more preferably ten to 50% of the weight preferably.

[0026] the melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load) of the styrene system block copolymer (C) used by this invention -- desirable -- 20 -- they are 10g / 10 minutes or less still more preferably g/10 or less minute.

[0027] As a block gestalt of this styrene system block copolymer (C), although the gestalt of a block (c-1)-block (c-2)-block (c-1) is the most desirable, it is not restricted to this.

[0028] Such a styrene system block copolymer (C) can be manufactured by the following approaches, for example. First, the styrene system block copolymer by which hydrogenation is not carried out is prepared by approaches, such as following (1) - (3).

(1) The approach of carrying out successive polymerization of styrene or its derivative, an isoprene, or the isoprene butadiene mixture by making an alkyl lithium compound into an initiator.

(2) Styrene or its derivative, the approach of carrying out the polymerization of an isoprene or the isoprene butadiene mixture, and subsequently, carrying out coupling of this by the coupling agent.

(3) Subsequently they are an isoprene or isoprene butadiene mixture, and the approach of carrying out successive polymerization of styrene or its derivative, using a dilithium compound as an initiator.

[0029] The detail of the manufacture approach of the above-mentioned block copolymer is indicated by JP,2-300250,A. Next, if catalytic hydrotreating is performed to the styrene system block copolymer obtained by the above approaches, the block copolymer (C) by which hydrogenation was carried out will be obtained. The block by which hydrogenation is carried out is an isoprene polymer block, a butadiene polymer block, or an isoprene butadiene copolymer block (c-2).

[0030] this invention — setting — a styrene system block copolymer (C) — the total quantity 100 weight section of the above-mentioned crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) — receiving — 5 - 25 weight section — desirable — 10 - 25 weight section — 10 - 20 weight section comes out comparatively still more preferably, and it is used.

[0031] As a softener (D) used by softener (D) this invention, the softener usually used for rubber is suitable.

[0032] Specifically, they are process oil, a lubricating oil, paraffin, and a liquid paraffin, Coal tars, such as petroleum system matter; coal tars, such as petroleum asphalt and vaseline, and a coal-tar pitch; Castor oil, Fatty oil, such as linseed oil, rapeseed oil, soybean oil, and coconut oil; Tall oil, beeswax, Lows, such as a carnauba wax and lanolin; A ricinoleic acid, a palmitic acid, A fatty acid or its metal salts, such as stearin acid; Petroleum resin, cumarone indene resin, Synthetic macromolecules, such as atactic polypropylene; Dioctyl phthalate, Ester system plasticizers, such as dioctyl adipate and dioctyl sebacate; in addition to this, a micro crystallin wax, liquid polybutadiene, its denaturation object or a water garnish, a liquefied thiokol, etc. are mentioned.

[0033] such a softener (D) — the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) — receiving — 5 - 40 weight section — desirable — 10 - 40 weight section — 10 - 35 weight section comes out comparatively still more preferably, and it is used.

[0034] If a softener (D) is used at an above rate, the thermoplastic-elastomer constituent obtained will be excellent in the fluidity at the time of shaping, and will not reduce the mechanical physical properties of the Plastic solid.

[0035] Even if the peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) used if needed by peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) this invention heat-treats dynamically at the temperature more than the decomposition temperature under existence of peroxide (organic peroxide), it does not construct a bridge but means the rubberlike substance of a hydrocarbon system with which a fluidity does not fall.

[0036] Specifically, isobutylene isoprene rubber, polyisobutylene rubber, and a propylene are mentioned for the propylene ethylene copolymer rubber beyond 50 mol %, a propylene, 1-butene copolymer rubber, etc.

[0037] Also in this, isobutylene isoprene rubber or polyisobutylene rubber is used especially preferably. the above-mentioned peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) — the need — responding — the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) — receiving — 1 - 20 weight section — desirable — 5 - 20 weight section — 10 - 20 weight section comes out comparatively still more preferably, and it is used.

[0038] If peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) is used at an above rate, the thermoplastic-elastomer constituent which can offer the Plastic solid which was excellent in the moldability and was moreover excellent in the appearance will be obtained.

[0039] In other component this inventions, additives, such as a heat-resistant stabilizer, an antistatic agent, a weathering stabilizer, an antioxidant, a bulking agent, a coloring agent, and lubricant, can be blended into a thermoplastic-elastomer constituent in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed.

[0040] The thermoplastic-elastomer constituent concerning thermoplastic-elastomer constituent this invention consists of peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) and various additives the above crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and if needed, and a gel content is 97 - 103% preferably 97% or more. The gel content in this invention exceeds 100%, and 110% can be shown.

[0041] The thermoplastic-elastomer constituent which has a gel content in the above-mentioned range can offer the Plastic solid which was excellent in the moldability and was moreover excellent in rubber elasticity, compression set-proof nature, and an appearance.

[0042] Moreover, the components which are carrying out advanced bridge formation thru/or full bridge formation are olefin system rubber (B) and a styrene system block copolymer (C). In a styrene system block copolymer (C), the polymer block (c-2) part is participating in the above-mentioned bridge formation.

[0043] The above-mentioned gel content is measured by the following approach.

About 100mg weighing capacity of the pellet (size: 0.5mmx0.5mmx0.5mm) of a thermoplastic-elastomer constituent is carried out as a [measuring method of gel content] sample, and it is immersed in the 30ml cyclohexane which is sufficient amount at 23 degrees C to this pellet for 48 hours in a well-closed container.

[0044] Next, this sample is taken out on a filter paper, and it dries until it becomes constant weight at a room temperature for 72 hours or more. Let the value which subtracted the weight of all cyclohexane insoluble elements other than a polymer component (a bulking agent, a pigment, fibrous filler, etc.), and the weight of the crystalline polyolefin resin (A) component in the sample before cyclohexane immersion from the weight of this dry bottom be "the amended final mass (Y)."

[0045] On the other hand, it is, the cross-linking component (B), i.e., the olefin system rubber, of a sample, and the sum total weight of the polymer block (c-2) part which constitutes the styrene system block copolymer (C) — [— that is, from the weight

of a sample (1) — cyclohexane fusibility components (for example, polymer block (c-1) parts, such as styrene which constitutes a styrene system block copolymer (C), —) other than olefin system rubber (B) a softener — (— D —) — (— two —) — crystallinity — polyolefin resin — (— A —) — a component — and — (— three —) — a polymer — a component — except — a cyclohexane — insoluble elements (a bulking agent, a pigment, fibrous filler, etc.) — weight — having reduced — a value —} — “the amended initial mass (X)” — carrying out .

[0046] A gel content is determined by the degree type from these values.

Under existence of organic peroxide, the mixture which consists of peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and if needed can be heat-treated dynamically, and the desirable thermoplastic-elastomer constituent concerning gel content [%] = $\frac{[(\text{amended final mass (Y)})/(\text{amended initial mass (X)})] \times 100}{100}$ this invention can obtain it.

[0047] It says kneading in the state of melting “heat-treated dynamically” here. Specifically as organic peroxide used by this invention, it is, Dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, 5-dimethyl - 2 Five - G (tert-butylperoxy) hexane, 2, 5-dimethyl - 2 Five - G (tert-butylperoxy) hexyne - 3, 1, 3-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, 1. and 1-screw (tert-butylperoxy) - 3, 3, 5 - Trimethyl cyclohexane, n-butyl - 4 Four - Screw (tert-butylperoxy) valerate, Benzoyl peroxide, p-chloro benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, tert - Butylperoxy benzoate, tert - Butyl pel benzoate, tert - Butyl peroxyisopropyl carbonate, diacetyl peroxide, lauroyl peroxide, tert - Butyl cumyl peroxide etc. is mentioned.

[0048] It is 2 and 5-dimethyl at the point of odor nature and scorching stability then among these. - 2 Five - A G (tert-butylperoxy) hexane, 2, 5-dimethyl - 2 Five - G (tert-butylperoxy) hexyne [A G (tert-butylperoxy) hexane is most desirable.] - 3, 1, and 3-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene is desirable, and it is 2 and 5-dimethyl especially. - 2 Five -

[0049] this invention — setting — organic peroxide — the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), olefin system rubber (B), a styrene system block copolymer (C), a softener (D), and peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) — receiving — 0.6 - 2 weight section — the 0.8 - 1.6 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0050] Set to this invention. The partial bridge formation processing by ** and the above-mentioned organic peroxide is faced. Sulfur, p-quinonedioxime, p, p' - Dibenzoyl quinonedioxime, N-methyl - N-4 - Dinitroso aniline, A nitrosobenzene, diphenylguanidine, trimethylol propane-N, an assistant for peroxy bridge formation like N'-m-phenylenedimaleimide, Or a divinylbenzene, a triaryl SHIANU rate, ethylene glycol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, A polyfunctional vinyl monomer like a polyfunctional methacrylate monomer like trimethylolpropanetrimethacrylate and allyl compound methacrylate, vinyl butyrate, and vinyl stearate can be blended.

[0051] By using the above compounds, homogeneity and crosslinking reaction [****] are expectable. Especially, in this invention, a divinylbenzene is the most desirable. It is easy to deal with a divinylbenzene, and in order compatibility with the crystalline polyolefin resin (A) and olefin system rubber (B) which are the principal component of the above-mentioned constructed bridge processing object is good, and to have the operation which solubilizes organic peroxide and to work as a dispersant of organic peroxide, the bridge formation effectiveness by heat treatment is homogeneous, and the thermoplastic-elastomer constituent which maintained balance with a fluidity and physical properties is obtained.

[0052] As for especially the above bridge formation assistants or polyfunctional vinyl monomers, in this invention, it is desirable to use at 0.6 - 2% of the weight of a rate 0.4 to 3% of the weight to the above-mentioned whole constructed bridge processing object. If the blending ratio of coal of a bridge formation assistant or a polyfunctional vinyl monomer is in the above-mentioned range, since a bridge formation assistant and a polyfunctional vinyl monomer do not remain as an unreacted monomer in an elastomer constituent, change of the physical properties by the heat history does not arise in the case of processing shaping, and, moreover, the thermoplastic-elastomer constituent obtained is excellent in the fluidity.

[0053] Although dynamic heat treatment is performed using kneading equipments, such as a roll mill, an intensive mixer, for example, a Banbury mixer, a kneader, one shaft, or a twin screw extruder, it is desirable to carry out in the equipment of a non-open sand mold. Moreover, it is desirable to perform dynamic heat treatment under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen.

[0054] Temperature of heat treatment is usually performed in the range from the melting point of polyolefin resin to 300 degrees C, and 1 - 10 minutes of mixing time are desirable. Moreover, the shearing force applied has the desirable range of 500-10,000sec⁻¹ at a shear rate.

[0055] Moreover, the thermoplastic-elastomer constituent obtained as mentioned above can be used if needed, mixing with crystalline olefin resin. As crystalline polyolefin resin used for this mixing, above-mentioned crystalline polyolefin resin (A) is used preferably.

[0056] This crystalline polyolefin resin is used at a rate of the 5 - 100 weight section preferably [it is desirable and] to the 5 - 200 weight section and a pan to the thermoplastic-elastomer constituent 100 weight section. A moldability can be raised if crystalline polyolefin resin is used at an above rate. And the Plastic solid acquired does not spoil the flexibility of elastomer original, and rubber elasticity does not fall. Therefore, in this invention, it is desirable to mix and use crystalline polyolefin resin for the thermoplastic-elastomer constituent obtained as mentioned above.

[0057] Moreover, when mixing a thermoplastic-elastomer constituent and crystalline polyolefin resin, it is desirable to heat-treat dynamically under un-existing [of organic peroxide] by the approach mentioned above.

[0058] [Effect of the Invention] The thermoplastic-elastomer constituent concerning this invention is [I] crystallinity polyolefin resin (A) [II] olefin system rubber (B) and [III]. Styrene or polymer block of the derivative (c-1). The styrene system block copolymer which consists of an isoprene polymer block, a butadiene polymer block, or an isoprene butadiene copolymer block (c-2) and by which hydrogenation was carried out (C), [IV] softener (D) Since [V] peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E) is contained at a specific rate and it has a specific gel content if needed further, it excels in a moldability and, moreover, the Plastic solid excellent in rubber elasticity, compression set-proof nature, and an appearance can be offered.

[0059] Especially the constituent that mixed polyolefin resin, such as the above-mentioned crystalline polyolefin resin (A), at a specific rate to this thermoplastic-elastomer constituent is excellent in the moldability.

[0060] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples. In addition, the raw material used in the example and the example of a comparison is as follows.

O Crystalline polyolefin resin (A)

(A-1) a propylene ethylene block copolymer and melt flow rate (ASTM D 1238, 230-degree-C, 2.16kg load, henceforth, MFR): — 12g / 10 minute, and ethylene content: — 10 mol % (A-2) propylene homopolymer and MFR:8g/10 minute (A-3) ethylene, 1-butene copolymer, and MFR:25g/10 minute and 1-butene content: — 7 mol %O olefin system rubber (B)

(B-1) an ethylene propylene and 5-ethylidene-2-norbornene copolymer rubber ethylene content: — 78 mol % and iodine number: — 12 and Mooney viscosity [ML1+4] (100 degrees C):120O styrene system block copolymer (C)

(C-1) a hydrogenation object and styrene content [of a styrene butadiene styrene block copolymer]: — amount of hydrogenation: to the whole unsaturated bond of 30 % of the weight and MFR(10kg load):0.3g /, 10 minute, and a butadiene polymer block — 99.8%O softener (D)

(D-1) Straight-mineral-oil system process oil [the Idemitsu Kosan make and PW-380]

O Peroxide non-constructing bridge mold hydrocarbon system rubber (E)

(E-1) Isobutylene isoprene rubber and whenever [partial saturation] : 0.7 mol % and Mooney viscosity [ML1+8 (100 degrees C)]:45 [0061]

[Examples 1-4 and the examples 1-5 of a comparison] It blended at a rate which shows the above-mentioned raw material in the 1st table, and after kneading for 5 minutes at 180 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind using a Banbury mixer, it considered as the shape of a sheet through this kneading object at the roll, it judged with the sheet cutter, and the angle pellet was prepared.

[0062] Subsequently, stirring mixing was carried out with the Henschel mixer at a rate which showed this angle pellet, the divinylbenzene (following, DVB), and 2, the 5-dimethyl -2 and 5-G (t-butylperoxy) hexane (following, POX) in the 1st table.

[0063] Subsequently, the mixture obtained as mentioned above was extruded at the temperature of 220 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind using the twin screw extruder of ratio-of-length-to-diameter=40 and 50mm of diameters of a screw, subsequently to 110 degrees C, it dried in the maintained oven for 3 hours, and the thermoplastic-elastomer constituent was obtained.

[0064] The gel content of the obtained thermoplastic-elastomer constituent was calculated by the approach mentioned above. The result is shown in the 1st table.

[0065] Moreover, the compression set was measured as an index of rubber elasticity by the approach (compression temperature: 70 degrees C, pressing time:22 hours) shown in JIS K 6301. The result is shown in the 1st table.

[0066] Furthermore, in order to evaluate the moldability of a thermoplastic-elastomer constituent, and the appearance of the Plastic solid, the die (gar BEDAI) used for the 1 shaft extruder of 50mm of diameters of a screw by A law of ASTM D 2230-90 was attached, extrusion molding was performed on condition that the following, and the Plastic solid was acquired.

[0067] [Extrusion-molding conditions]

laying temperature: — C1/C2/C3/C4/C5/H/D=160 degree C / 180 degrees C / 200 degrees C / 220 degrees C / 220 degrees C / 220 degrees C / 200-degree-C screw-speed: — 45rpm screen mesh: — the criteria indicated by ASTM D 2230-90 estimated 40 meshes / 80 meshes / appearance (the skin, edge) of a Plastic solid acquired as mentioned above 40 meshes.

Moreover, it was presupposed that a moldability is evaluated by the appearance of a Plastic solid.

[0068] The skin of a Plastic solid (SURFACE) It is evaluated in five steps of A-E, and A is most excellent in an appearance, evaluation is high and evaluation becomes low at the order of B, C, D, and E. Moreover, the edge (EDGE) of a Plastic solid is evaluated in ten steps of 1-10, 10 is most excellent in an appearance, and evaluation becomes low at the order of 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, and 1.

[0069]

[Table 1]

第1表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
原	結晶性ポリオレフィン樹脂									
	A-1	13	20	-	-	13	-	13	13	-
	A-2	-	-	23	27	-	23	-	-	27
料	A-3	-	-	8	-	-	8	-	-	-
	オレフィン系ゴム									
	B-1	35	33	27	31	35	27	48	35	43
重	スチレン系ブロック共重合体									
	C-1	13	13	12	12	13	12	-	-	-
	軟化剤									
量	D-1	26	26	30	30	26	30	26	26	30
	ハロゲン化非架橋型炭化水素系ゴム									
	E-1	13	13	-	-	13	-	13	26	-
部	POX	1.2	1.0	1.0	1.0	0.4	0.4	1.2	1.2	1.0
	DVB	1.0	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4	1.0	1.0	0.8
	組成物のゲル含量[%]	99.5	99.2	98.9	99.2	96.1	95.8	99.6	99.4	99.3
肌	JIS A 硬度	55	73	85	87	54	84	59	52	89
	圧縮永久歪 [%]	21	31	39	37	32	54	22	26	38
	成形性・成形体の外観									
エッジ		A	A	A	A	A	A	C	B	B
		8	10	8	9	8	9	4	6	5

[Translation done.]